

WPI Acc No: 1978-60687A/ 197834

Segmented polyurethane elastomers - with good low temp. mechanical properties having a low urethane and urea gp. content

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: BLAHAK J; GIPP R; WAGNER K

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2706297	A	19780817			197834	B

Priority Applications (No Type Date): DE 2706297 A 19770215; DE 2744599 A 19771004

Abstract (Basic): DE 2706297 A

Segmented polyurethanes are based on polyisocyanates, polyhydroxy cpds. with a mol. wt. of 500-25000, and opt. low mol. wt. chain lengthening agents. The prods. contain 60-99.8 wt.%, based on polyurethane, of the following segments: (a) 10-90 wt.% on (a)+(b) of segments of formula (I):- in which A is a k-valent residue obtd. by removing k OH gps. from a polyol with n OH gps., with an av. mol. wt. of 500-5000 and a m.pt. of >130 degrees C; n = 2 or 3, and k has an av. value of 0 - n, (b) 10-90 wt.% (on (a)+(b)) segments of formula (II):- in which B is an 1-valent residue obtd. by removing 1 OH and/or SH gp. from a polyol or polythiol with m OH and/or SH gps., with an av. mol. wt. of 500-2500 and a m.pt. of 60 degrees C; m is a whole number 2-8; 1 has an av. value of 0-m and X is O or S. The high molecular segments (a) and (b) are linked by lower mol. bridge units of formula (III) or (IV) R -(NHCO)-p (III) R' -(CO)-q (IV) in which R is a p-valent gp. obtd. by removing p NCO gps. from a 2-50 C polyisocyanate which opt. contains urethane, urea, allophanate, biuret, isocyanurate, uretedione or carbodiimide gps.; R' is a q-valent residue obtd. by removing q COOH gps. from a 2-20C aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polycarboxylic acid, and p and q (same or different) = 2 or 3.

The polyurethane contain a low content of urethane-and urea gps. They are block copolymers built up from relative high molecular segments derivs. from high- and low melting polyols, coupled by ester- and/or urethane and/or urea gps. Compared with prior art polyurethane elastomers, the present segmented materials have excellent mechanical properties at low temps. and are not brittle at room temp. They may be made in the form of solid or foamed materials.

BEST AVAILABLE COPY

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/42

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördenbesitz

11

Offenlegungsschrift 27 06 297

21

Aktenzeichen: P 27 06 297.1

22

Anmeldetag: 15. 2. 77

43

Offenlegungstag: 17. 8. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Neue segmentierte Polyurethankunststoffe

71

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder: Blahak, Johannes, Dr.; Gipp, Roland, Dr.; 5000 Köln;
Wagner, Kuno, Dr.; Müller, Erwin, Dr.; 5090 Leverkusen;
Mazanek, Jan, Dr., 5000 Köln; Haas, Peter, Dr., 5657 Haan

DE 27 06 297 A 1

DE 27 06 297 A 1

031009000 1/10000

8. 78 809 833/478

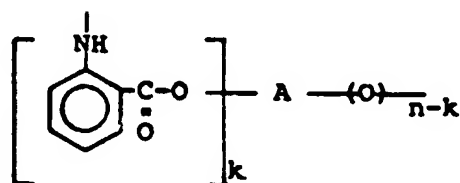
25/80

2706297

Patentansprüche

1. Polyurethankunststoffe auf Basis von Polyisocyanaten, Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 25 000 sowie gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie insgesamt 60 bis 99,8 Gew.-% (bezogen auf Polyurethankunststoff) an folgenden Segmenten enthalten:

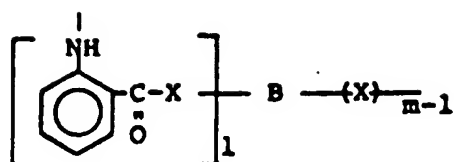
- a) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge
a) + b) an Segmenten der allgemeinen Formel



in welcher

- A einen k-wertigen Rest darstellt, wie er durch Entfernung von k Hydroxylgruppen aus einem Polyol mit n Hydroxylgruppen, einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 und einem Schmelzpunkt von mehr als 130°C entsteht,
n für die Zahlen 2 oder 3 steht und
k einen durchschnittlichen Wert zwischen 0 und n besitzt,

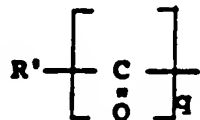
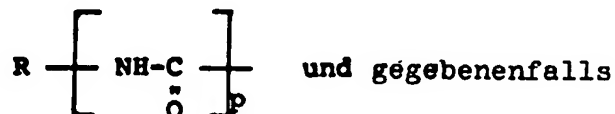
- b) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von
a) + b), an Segmenten der allgemeinen Formel



in welcher

- B einen 1-wertigen Rest darstellt, wie er durch Entfernung von 1 Hydroxyl- und/oder Mercapto-
gruppen aus einem Polyol bzw. Polythiol mit m
Hydroxyl- und/oder Mercapto-
gruppen, einem mittleren
Molekulargewicht zwischen 500 und 25000 sowie
einem Schmelzpunkt unterhalb von 60°C ent-
steht,
- m eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet,
- l einen durchschnittlichen Wert zwischen 0 und m
besitzt und
- X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

wobei die höhermolekularen Segmente a) bzw. b) durch
niedermolekulare Brückenglieder der allgemeinen
Formeln



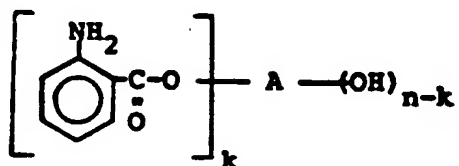
verknüpft sind, in welchen

- R für einen p-wertigen Rest steht, wie er durch Entfernung von p Isocyanatgruppen aus einem gegebenenfalls Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Isocyanurat-, Uretidion- oder Carbodiimidgruppen enthaltenden Polyisocyanat entsteht, und welcher 2 bis 50 Kohlenstoffatomen enthält,
- R' einen q-wertigen Rest bedeutet, wie er durch Entfernung von q Carboxylgruppen aus einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen entsteht und
- p und q unabhängig voneinander für die Zahlen 2 oder 3 stehen.

2. Polyurethankunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß k und l Null sind, X für Sauerstoff steht, n und q einen Wert von 2 besitzen, der Rest R 4 bis 40 C-Atome enthält und R' einen m- oder p-Phenylrest bedeutet.
3. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen Polyurethankunststoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten, höhermolekularen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht zwischen 500 und 25 000 sowie gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln sowie weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als höhermolekulare, gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen

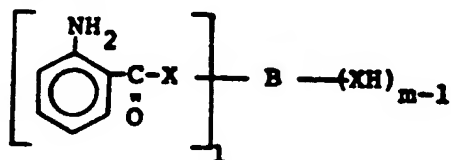
(1) ein Gemisch aus

a) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht von a) und b), an Verbindungen der allgemeinen Formel



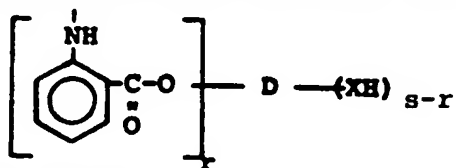
und

b) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht von a) und b), an Verbindungen der allgemeinen Formel



und/oder

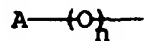
(2) Blockcopolymere der allgemeinen Formel



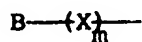
verwendet werden,

in welcher

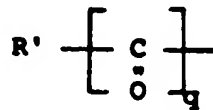
- D einen r-wertigen Rest darstellt, wie er durch Entfernung von r Hydroxy- und/oder Mercaptogruppen aus einem Polyol bzw. Polythiol mit s Hydroxy- und/oder Mercaptogruppen entsteht, welches zu 10 bis 90 Gew.-% aus Segmenten der Formel



und zu 10 bis 90 Gew.-%, bezogen jeweils auf Gesamtgewicht der Segmente, aus Segmenten der Formel



aufgebaut ist, wobei die Segmente untereinander durch Reste der allgemeinen Formel



verknüpft sind,
 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 s eine ganze Zahl zwischen 2 und 6, bedeutet und
 r einen durchschnittlichen Wert zwischen 0 und s aufweist, und
 wobei A, B, R', k, l, n, m und q die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß k, l und p Null sind, x für Sauerstoff steht, n und q einen Wert von 2 besitzen und der Rest R' einen m- oder p-Phenylrest bedeutet.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als höhermolekulare, gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindung ein Polyol mit einem Molekulargewicht von 4000 bis 20 000 eingesetzt wird, welches durch Schmelzkondensation von Terephthalsäure- und/oder Isophthalsäurealkylestern und Alkylenglykolen mit 2 bis 15 C-Atomen in Gegenwart eines Polyester-, Polyäther- oder Polyätheresterpolyols mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 60°C und einem Molekulargewicht zwischen 3000 und 25 000 sowie in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren bei 150 - 300°C erhalten worden ist und welches 40 bis 80 Gew.-% an Polyalkylenterephthalat und/oder -isophthalatsegmenten mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 750 und 2500 enthält.

11. FEB. 1977

Neue segmentierte Polyurethankunststoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft neue hochmolekulare Polyurethane mit einem sehr geringen Gehalt an Urethan- und Harnstoffgruppen. Die neuen Kunststoffe sind wie Blockcopolymere aufgebaut und enthalten relativ hochmolekulare Segmente, die sich von hoch- bzw. niedragschmelzenden Polyolen ableiten und über Ester- und/oder Urethan- und/oder Harnstoffgruppen miteinander verbunden sind.

Die Umsetzung von Polyäther- und/oder Polyesterpolyolen in einem Präpolymer- bzw. One-shot-Verfahren mit Polyisocyanaten, Kettenverlängerungsmitteln und gegebenenfalls Hilfsstoffen wie z.B. Katalysatoren, Stabilisatoren und Treibmitteln zu Polyurethanschaumstoffen, -elastomeren, -lacken und -klebstoffen ist bekannt. Allen diesen Kunststoffen ist gemeinsam, daß sie einerseits die Polyäther- bzw. Polyesterpolyolreste als "Weichsegmente" und andererseits als Brückenglieder zwischen diesen Weichsegmenten angekoppelte Urethan- und/oder Harnstoffgruppen (wie sie bei der Umsetzung der Hydroxylgruppen des Polyäther- bzw. Polyesterpolyols und insbesondere der Hydroxy- und/oder Aminogruppen der Kettenverlängerungsmittel mit Polyisocyanaten

Le A 17 719

809833/0478

entstehen) als "Hartsegmente" enthalten. Die Gesamteigenschaften eines solchen Polymeren (insbesondere das Hochtemperaturverhalten, die Härte und die Dauerflexibilität) hängen im wesentlichen von der Zahl und den Eigenschaften dieser Hartsegmente ab. Mit steigendem Molekulargewicht des Polyäther- bzw. Polyesterpolyols verschlechtern sich unter sonst gleichen Bedingungen im allgemeinen die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes deutlich, vor allem seine Zugfestigkeit und Strukturfestigkeit. Durch Vermehrung der Hartsegmente (Mitverwendung einer erhöhten Menge an Kettenverlängerungsmittel) läßt sich dieser Werteabfall nur in sehr begrenztem Maße ausgleichen. Umgekehrt hat eine Erniedrigung der Menge an Diisocyanat bzw. Kettenverlängerungsmittel in solchen Systemen (bei gleichem Molekulargewicht des Polyurethans) einen drastischen Abfall sämtlicher mechanischer Werte zur Folge. Bei einem Aufbau des Polymeren aus äquimolaren Mengen an höhermolekularem Polyol und Polyisocyanat (d.h. also ohne Mitverwendung von niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln) ist dementsprechend das Gesamtwerteniveau am niedrigsten.

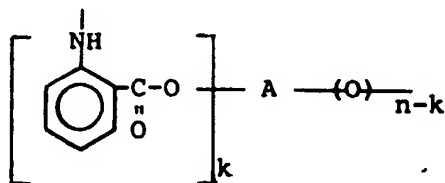
Auch eine Verknüpfung der höhermolekularen Polyole mittels anderer Brückenglieder wie Harnstoff-, aromatischen Ester-, Amid-, Imino-, Sulfon- oder Hydantoingruppen führt in diesem Falle nicht zum Erfolg.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß auch bei einer relativ geringen Anzahl an Urethan- bzw. Harnstoffgruppen im Polyurethanmolekül Kunststoffe mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften erhalten werden können, wenn das Polymere aus relativ hochmolekularen, chemisch über Ester-, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen miteinander verbundenen ("angekoppelten") Segmenten aufgebaut ist, welche sich von mindestens je einem hoch- bzw. niedrigschmelzenden Polyol ableiten.

Aus der DAS 1 694 169 ist ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethanelastomeren aus einem Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester, Diisocyanaten und Glykolen als Kettenverlängerungsmittel bekanntgeworden, bei welchem man als Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester einen bei Raumtemperatur wachsartig-kristallinen Polyester mit einem Erweichungspunkt von 60 bis 145°C verwendet, der aus nur einer Dicarbonsäure und aus nur einem Glykol mit aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen hergestellt worden ist, wobei eine der Komponenten einen aromatischen oder cycloaliphatischen Ring enthält. Derartige Produkte weisen auch bei hohen Temperaturen eine große Elastizität und eine hohe Kerbzähigkeit auf. Ihr Nachteil ist jedoch die außerordentlich große Härte und Sprödigkeit bei Raumtemperatur und darunter. Demgegenüber zeigen die erfindungsgemäßen Polyurethanelastomeren auch hervorragende mechanische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen.

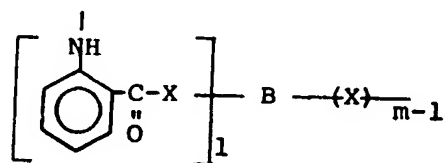
Gegenstand der Erfindung sind somit Polyurethankunststoffe auf der Basis von Polyisocyanaten, Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 25 000 sowie gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie insgesamt 60 bis 99,8 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-% (bezogen auf Polyurethanfeststoff) an folgenden Segmenten enthalten:

- a) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus a) + b) an Segmenten der allgemeinen Formel



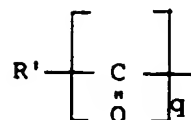
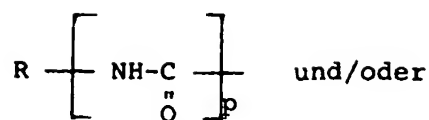
in welcher

- A einen k-wertigen Rest darstellt, wie er durch Entfernung von k Hydroxylgruppen aus einem Polyol mit n Hydroxylgruppen, einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 5000, vorzugsweise 750 bis 2500, und einem Schmelzpunkt von mehr als 130°C, vorzugsweise 150 bis 300°C, besonders bevorzugt 180 bis 250°C, entsteht,
- n für die Zahlen 2 oder 3, vorzugsweise 2, steht und
- k einen durchschnittlichen Wert zwischen 0 und n, vorzugsweise zwischen 0 und 0,9 n, besitzt,
- b) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a)+b), an Segmenten der allgemeinen Formel



in welcher

- B einen l-wertigen Rest darstellt, wie er durch Entfernung von l Hydroxyl- und/oder Mercaptogruppen aus einem Polyol bzw. Polythiol mit m Hydroxyl- und/oder Mercaptogruppen, einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 25 000, vorzugsweise zwischen 1000 und 10 000, sowie einem Schmelzpunkt unterhalb von 60°C, vorzugsweise unterhalb von 40°C, entsteht,
- m eine ganze Zahl von 2 bis 8, vorzugsweise 2 oder 3, besonders bevorzugt 2, bedeutet,
- l einen durchschnittlichen Wert zwischen 0 und m, vorzugsweise zwischen 0 und 0,9 m, besitzt und
- X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- wobei die höhermolekularen Segmente a) bzw. b) durch niedermolekulare Brückenglieder der allgemeinen Formel



verknüpft sind, in welchen

R für einen p-wertigen Rest steht, wie er durch Entfernung von p Isocyanatgruppen aus einem gegebenenfalls Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Isocyanurat-, Uretidion- oder Carbodiimidgruppen enthaltenden Polyisocyanat entsteht, und welcher 2 bis 50, vorzugsweise 4 bis 40, besonders bevorzugt 6 bis 15, Kohlenstoffatome enthält,

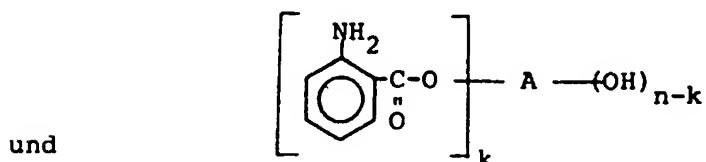
R' einen q wertigen Rest bedeutet, wie er durch Entfernung von q Carboxylgruppen aus einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure mit 2 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10, Kohlenstoffatomen entsteht und

p und q unabhängig voneinander für die Zahlen 2 oder 3, vorzugsweise für 2, stehen.

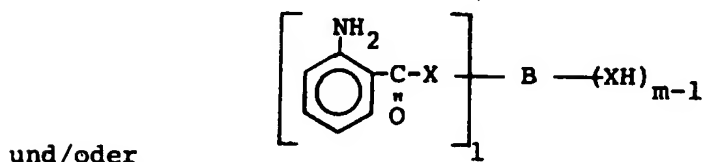
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen Polyurethankunststoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten,

Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht zwischen 500 und 25 000 sowie gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln sowie weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen (1) ein Gemisch aus

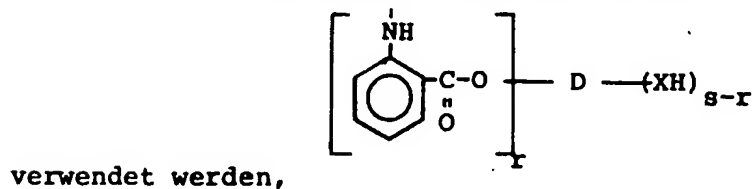
- a) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a) und b), an Verbindungen der allgemeinen Formel



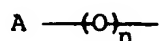
- b) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a) + b), an Verbindungen der allgemeinen Formel



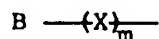
- (2) Blockcopolymere der allgemeinen Formel



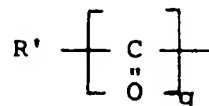
D einen r-wertigen Rest darstellt, wie er durch Entfernung von r Hydroxyl- und/oder Mercaptogruppen aus einem Polyol bzw. Polythiol mit s Hydroxyl- und/oder Mercaptogruppen entsteht, welches zu 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, aus Segmenten der Formel



und zu 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der Segmente, aus Segmenten der Formel



aufgebaut ist, wobei die Segmente untereinander durch Reste der allgemeinen Formel



x für Sauerstoff oder Schwefel steht,
s eine ganze Zahl zwischen 2 und 6, vorzugsweise 2
oder 3, besonders bevorzugt 2, bedeutet und
r einen durchschnittlichen Wert zwischen 0 und s,
vorzugsweise zwischen 0 und 0,9 s, aufweist.

wobei A, B, R', k, l, n, m und q die oben angegebene Bedeutung haben.

Ein besonderes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß relativ geringe Mengen an Polyisocyanaten eingesetzt werden. Im allgemeinen werden etwa 0,2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fertigen Polyurethans, eingesetzt. Wird, wie es erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist, ohne Mitverwendung von Kettenverlängerungsmitteln gearbeitet, dann liegt die Menge des Polyisocyanats nur zwischen etwa 0,5 und 3 Gew.-%. Das Äquivalentverhältnis zwischen Isocyanatgruppen und gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen liegt im erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen zwischen 0,5 und 5, vorzugsweise zwischen 0,8 und 3, besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1,5.

Die Menge des Polyisocyanats kann insbesondere dann sehr niedrig gehalten werden (so daß auch ein relativ großer Überschuß an Isocyanatgruppen gegenüber der stöchiometrisch errechneten Zahl nicht stört), wenn - wie es erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist - als Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen die segmentierten, hochmolekularen Polyole der Formel $D(OH)_x$ bzw. die entsprechenden mit Isatosäureanhydrid modifizierten Produkte eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785, amerikanische Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische

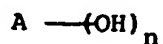
dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -4,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phcsgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenyl-sulfonyl-isocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 157 601 (amerikanische Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 (amerikanische Patentschrift 3 152 162) beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 001 973, in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende

Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394 (amerikanische Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372) sowie in der britischen Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie zum Beispiel in den britischen Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385 ^{und} polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 455 883.

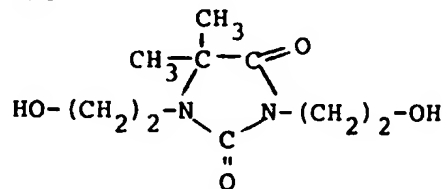
Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, die isomeren Diphenylmethandiisocyanate, Hexamethylendiisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat.

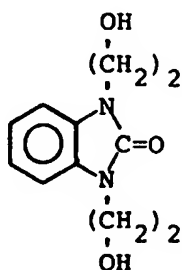
Aus Verbindungen der allgemeinen Formel



mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000, vorzugsweise zwischen 750 und 2500, und einem Schmelzpunkt über 130°C, vorzugsweise zwischen 150 und 300°C, besonders bevorzugt zwischen 180 und 250°C, werden erfindungsgemäß bevorzugt Polyester, insbesondere Polyesterdiole, eingesetzt. Derartige hochschmelzende Polyester werden im allgemeinen dann erhalten, wenn entweder die bei ihrer Herstellung verwendete Säurekomponente oder die Diolkomponente (oder anteilsweise beide) aromatische oder cycloaliphatische Gruppen enthalten. Säuren dieser Art sind z.B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthylen-1,5- und 2,6-dicarbonsäure bzw. die entsprechenden am Kern chlorierten und/oder hydrierten Dicarbonsäuren. Geeignete aromatische bzw. cycloaliphatische Diole sind z.B. Hydantoine wie



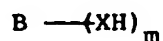
N,N'-Bis-hydroxyalkyl-benzimidazolone, z.B.



Cyclohexandimethanol, Di-hydroxymethyl-hydrochinon, 1,4-Phylen-bis-(β-hydroxyäthyläther) und die isomeren Dihydroxycyclohexane. Neben diesen cycloaliphatischen bzw. aromatischen Ausgangskomponenten können bei der Herstellung der hochschmelzenden Polyester selbstverständlich

auch die weiter unten ausführlich beschriebenen aliphatischen Polyole und Polycarbonsäuren verwendet werden. Ein geeignetes hochschmelzendes Polylacton ist z.B. das Pivalolactondiol. Erfindungsgemäß bevorzugt sind jedoch für die hochschmelzenden Segmente Polyester auf der Basis von Terephthalsäure und 1,4-Butandiol und/oder Hexandiol.

Erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten der allgemeinen Formel



sind 2 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3, besonders bevorzugt 2, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide mit niedrigem Schmelzpunkt, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind. Diese Polyhydroxylverbindungen haben ein Molekulargewicht von 500 bis 25 000, vorzugsweise von 1000 bis 10 000, und einen Schmelzpunkt unterhalb von 60°C, vorzugsweise unterhalb von 40°C, besonders bevorzugt unterhalb von 30°C.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol(1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Poly-

merisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, deutsche Patentschrift 1 152 536), sind geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol oder Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate oder Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

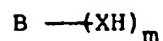
Vertreter dieser erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen, z.B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können jedoch auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige modifizierte Polyhydroxylverbindungen werden erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) direkt in situ in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den Deutschen Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den Deutschen Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 und 2 550 862 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patent 3 869 413 bzw. Deutscher Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

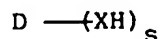
Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethankunststoffe mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Erfindungsgemäß kommen als Verbindungen der allgemeinen Formel

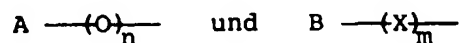


auch Copolyätherester in Frage, wie sie durch Verätherung eines Gemisches aus mindestens 2 der oben beschriebenen Polyäther bzw. Polyester entstehen. Derartige Verfahren werden z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 164 309 (englisches Patent 1 402 610), 2 210 839 (US-Patent 3 849 515) und 2 360 287 (US-Patent 3 963 800) beschrieben. Gemäß den Verfahren dieser deutschen Offenlegungsschriften werden Copolyätherester hergestellt, indem man verschiedene Polyätherpolyole und/oder Polyesterpolyole in Gegenwart von Verätherungskatalysatoren wie z.B. Schwefelsäure, Toluolsulfonsäure, Chlorsulfonsäure oder Sulfonsäurechloriden auf Temperaturen von etwa 150 bis 250°C erwärmt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden jedoch als höhermolekulare Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen solche der allgemeinen Formel



eingesetzt, welche ein Molekulargewicht von vorzugsweise 4000 bis 20 000, besonders bevorzugt 6000 bis 15 000, aufweisen und welche statistisch aus hoch- bzw. niedrighschmelzenden Segmenten der Formeln



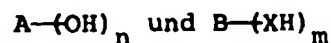
aufgebaut sind, welche über Estergruppen miteinander verknüpft sind. Blockcopolymere dieser Art können in einfacher Weise aus den oben beschriebenen Polyolen bzw. Polythiolen der allgemeinen Formeln



nach an sich bekannten Methoden der Schmelzkondensation hergestellt werden, wie sie z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 360 287 (US-Patent 3 963 800), 2 412 727 und 2 458 472 beschrieben werden. Man kann dabei entweder von vorgefertigten Polyolen $A-(OH)_n$ ausgehen und diese thermisch in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren mit den Verbindungen $B-(XH)_m$ unter Veresterung verknüpfen oder - insbesondere, wenn es sich bei $A-(OH)_n$ um ein Polyesterpolyol auf Basis einer aromatischen Polycarbonsäure handelt - gemäß einer bevorzugten Variante in einem Eintopfverfahren in Gegenwart üblicher Umesterungskatalysatoren die Verbindung $A-(OH)_n$ in $B-(XH)_m$ in situ herstellen und dann thermisch durch Umesterung unter Abspaltung von niedermolekularem Polyol an $B-(XH)_m$ ankoppeln. Überraschenderweise wird dabei $B-(XH)_m$ - auch wenn es Estergruppen enthält - nur unwesentlich abgebaut, so daß das Endprodukt in der gewünschten Weise segmentartig aus $A-(O)_n$ und $B-(X)_m$ aufgebaut ist. Vorzugsweise setzt man Terephthalsäuredialkylester und/oder Isophthalsäuredialkylester, deren Alkylgruppen 1 bis 4 C-Atome enthalten (bevorzugt die Dimethylester) mit niedermolekularen Glykolen mit 2 bis 15, vorzugsweise 2 bis 6, C-Atomen in der Schmelze der Verbindung $B-(XH)_m$ in Anwesenheit von Umesterungskatalysatoren zuerst bei Normaldruck, dann unter vermindertem Druck und unter allmählichem Erhitzen auf ca. 200 - 250°C, vorzugsweise 220 - 240°C, um. Im Gegensatz zu den Ver-

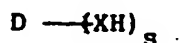
fahren der genannten deutschen Offenlegungsschriften, nach welchen hochmolekulare, elastomere Segmentpolyester hergestellt werden, wird die Schmelzkondensation erfindungsgemäß jedoch bei einem niedrigeren Molekulargewicht der Verfahrensprodukte (vorzugsweise zwischen 4000 und 20 000) abgebrochen. In diesem Molekulargewichtsbereich sind die Produkte noch wachsartig bis spröde und zeigen keine ausgeprägten Elastomereigenschaften. Erst nach der erfindungsgemäßen Umsetzung mit geringen Mengen an Polyisocyanaten entstehen Elastomere mit hohem Eigenschaftsniveau, die teilweise reversibel aufschmelzbar sind und sich auch zur thermoplastischen Verarbeitung eignen. Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber jenem der o.g. deutschen Offenlegungsschriften liegt darin, daß erfindungsgemäß die technisch aufwendige Kondensation zu elastischen, hochmolekularen, segmentierten Copolyätherestern durch die viel einfachere Reaktion mit Polyisocyanaten ersetzt wird und daß außerdem Verfahrensprodukte mit größerer Variationsbreite und besseren Eigenschaften entstehen.

Besonders gute Effekte werden erfindungsgemäß im allgemeinen dann erzielt, wenn zur Herstellung der segmentierten Copolyesterpolyole bzw. Copolyätheresterpolyole Verbindungen der allgemeinen Formeln

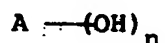


eingesetzt werden, welche miteinander unverträglich, d.h. also nicht miteinander mischbar sind.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendenden Blockcopolymeren der allgemeinen Formel

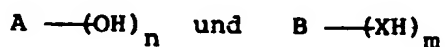


ist neben der Schmelzkondensation die Alkoxylierung von hochschmelzenden Polyolen der allgemeinen Formel

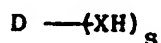


vorzugsweise von Polybutylenterephthalat. Diese Variante ist jedoch erfindungsgemäß weniger bevorzugt.

Gemäß einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man als höhermolekulare, gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisende Verbindungen solche einsetzen, wie sie durch Modifizierung von Verbindungen der allgemeinen Formeln



bzw.



mit äquivalenten oder weniger als äquivalenten Mengen an Isatosäureanhydrid entstehen. Modifizierungsreaktionen dieser Art werden in den Deutschen Offenlegungsschriften 2 019 432 (US-Patent 3 808 250), 2 160 590 (US-Patent 3 975 428) und 2 619 840 beschrieben. Man setzt zu diesem Zweck die Polyole bzw. Polythiole mit 5 bis 100 %, vorzugsweise 5 bis 90 %, besonders bevorzugt 10 bis 70 %, der äquivalenten Menge (bezogen auf die Gesamtmenge der Hydroxyl- und/oder Mercaptogruppen) an Isatosäureanhydrid, gegebenenfalls in Anwesenheit von basischen, organischen und/oder anorganischen Katalysatoren, bei Tempera-

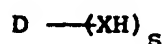
turen von 0 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 130°C, um. Gegebenenfalls können dabei auch inerte Lösungsmittel anwesend sein.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, jedoch weniger bevorzugt, bei der Herstellung von Polyurethanelastomeren neben den oben eingehend beschriebenen, gegebenenfalls modifizierten, höhermolekularen Polyolen bzw. Polythiolen auch niedermolekulare Kettenverlängerungsmittel mitzuverwenden.

Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Bis-(hydroxymethyl)-hydrochinon, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, 3-Aminopropanol, Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1-Mercapto-3-aminopropan, 4-Hydroxy- oder -Amino-phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Toluylendiamin, Methylenbis-chloranilin, Methylen-bis-anthranilsäureester, Diaminbenzoesäureester und die isomeren Chlorphenylen-diamine.

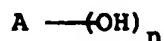
Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32-400 verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in folgender Weise ausgeführt werden: Gemäß der besonders bevorzugten Verfahrensvariante setzt man das aus hoch- und niedrigschmelzenden Segmenten aufgebaute Blockcopolymere der allgemeinen Formel

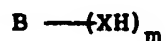


-gegebenenfalls nach Modifizierung mit Isatosäureanhydrid- in welchem gegebenenfalls Kettenverlängerungsmittel, vorzugsweise aromatische Diamine mit geringer Reaktivität gegenüber Isocyanatgruppen, gelöst sind, in der Schmelze mit einer solchen Menge an Polyisocyanat um, daß das Äquivalentverhältnis zwischen Isocyanat und gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen zwischen 0,5 und 5, vorzugsweise zwischen 0,8 und 3, liegt.

Ist das hochschmelzende Polyol der allgemeinen Formel

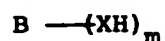


in der niedrigschmelzenden Verbindung

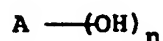


löslich oder dispergierbar, dann kann man erfindungsgemäß auch ein Gemisch dieser beiden Verbindungen (gegebenenfalls unter Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln) mit dem Polyisocyanat in den oben beschriebenen Mengenverhältnissen um-

setzen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymeres auf Basis einer Verbindung der allgemeinen Formel



mit dem sehr fein gemahlenen hochschmelzenden Polyol der Formel



umzusetzen, welches mit einem geeigneten Carrier, beispielsweise Schweröl, flüssigen Polyester- oder Polyätherpolyolen, Phthalsäureestern oder anderen üblichen Weichmachern, angeteigt ist.

Erfindungsgemäß können Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet werden. Als organische Treibmittel kommen z.B. Aceton, Äthylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther infrage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

Erfindungsgemäß werden ferner oft Katalysatoren mitverwendet. Als mitzuverwendende Katalysatoren kommen solche der an sich bekannten Art infrage, z.B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendi-amin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethyl-aminoäthyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-di-äthylaminoäthyl)-adipat, N,N-Diäthylbenzylamin, Pentamethyl-diäthylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminbutan, N,N-Dimethyl-β-phenyläthylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol. Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methyläthylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol in Frage.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysatoren sind z.B. Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N,N-Dimethyl-äthanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 229 290 (entsprechend der amerikanischen Patentschrift 3 620 984) beschrieben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin^{und} 1,3-Diäthylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren, verwendet werden.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht. Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, eingesetzt.

Erfindungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, mitverwendet werden.

Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen, wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin, infrage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyäthersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, infrage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben.

Erfindungsgemäß können ferner auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Tris-(chloräthyl)-phosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakterio-
statisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der amerikanischen Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Bei der Schaumstoffherstellung wird erfindungsgemäß die Verschäumung oft in Formen durchgeführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. auf Epoxidharz-Basis, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges

Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den amerikanischen Patentschriften 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 121 670 und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (vgl. britische Patentschrift 1 162 517, deutsche Offenlegungsschrift 2 153 086).

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren.

a) Herstellung eines segmentierten Copolyesterpolyols:

Ein Gemisch aus 1746 g (9 Mol) Dimethylterephthalat, 1620 g (18 Mol) 1,4-Butandiol und 1392 g eines Adipinsäure-Diäthylenglykol-Polyesters mit einem Ursprungsmolekulargewicht von 2000, welcher gemäß dem Verfahren von DOS 2 360 287 zu einem Polyätherester mit einem mittleren Molekulargewicht von 20 000 veräthert wurde, werden unter Rühren 10 Stunden lang auf 150 bis 180°C erhitzt. Bei 145°C beginnt, katalysiert durch 0,5 ml Tetrabutyltitanat, die Abspaltung von insgesamt 532 g Methanol. Der Rest an Methanol wird bei 150°C Innentemperatur und 15 Torr abdestilliert. Nach 5 Stunden bei 150 bis 180°C und 15 Torr sind 360 g 1,4-Butandiol abdestilliert, die OH-Zahl beträgt danach 137. Nach weiteren 3 Stunden bei 180°C und 0,2 Torr sind weitere 207 g 1,4-Butandiol entfernt und die OH-Zahl beträgt 71. In weiteren 3 Stunden bei 190 bis 200°C und 0,1 Torr entfernt man weitere 81 g 1,4-Butandiol. Danach werden im Verlauf von 2 Stunden bei 210°C/0,1 Torr 40 g Butandiol abdestilliert (OH-Zahl 37,6) und danach weitere 2 Stunden lang bei 225 bis 235°C/0,1 Torr zu Ende kondensiert. Insgesamt werden 743 g Butandiol abdestilliert. Die Ausbeute an segmentiertem, Äthergruppen enthaltendem Copolyester beträgt 3240 g. Der Erweichungspunkt des Copolyesters liegt bei 128°C, die OH-Zahl bei 21,8 (mittleres Molekulargewicht : 5150).

b) Erfindungsgemäßes Verfahren:

300 g des segmentierten Copolyesterdiols werden mit 6 g eines handelsüblichen Oxidationsstabilisators (Nauguard® der Firma Naugatuc, USA) auf Basis des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Diphenylamin und 2 Molen α -Methylstyrol

versetzt und bei 165°C unter Rühren im Wasserstrahlvakuum entgast. Der Copolyester wird danach mit 11 g Naphthylen-1,5-diisocyanat verrührt und das Reaktionsgemisch in eine auf 160°C aufgeheizte Form gegossen. Nach dem Erkalten erhält man ein reversibel thermoplastisch zu verarbeitendes Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

σ_{100}	[MPa]	DIN 53504	7,45
σ_{300}	"	"	8,75
Zugfestigkeit	"	"	18,6
Reißdehnung	[%]	"	730
Strukturfestigkeit	[N]	"	410
Shore D		53505	39
Elastizität	[%]	53512	38

Beispiel 2

a) Herstellung eines äthergruppenhaltigen Copolyesterdiols:

Es wird vorgegangen wie im Beispiel 1a beschrieben, jedoch mit 540 g (6 Mol) 1,4-Butandiol, 582 g (3 Mol) Dimethylterephthalat, 464 g des verätherten Adipinsäure/Diäthylenglykol-Polyesters vom mittleren Molekulargewicht 20 000 und 0,3 ml Tetrabutyltitanat gearbeitet und soweit kondensiert, daß insgesamt 301 g Destillat gewonnen werden. Man erhält ein segmentiertes, äthergruppenhaltiges Copolyesterdiol mit einer OH-Zahl von 8,2, das zwar noch nicht bruchfest ist, jedoch schon elastische

Eigenschaften zeigt. Sein Erweichungspunkt liegt bei 132°C , sein mittleres Molekulargewicht beträgt 13 700. Das Material wurde mit 2 Gew.-% eines handelsüblichen Stabilisators gegen oxidative Alterung sowie mit 1 Gew.-% eines handelsüblichen aromatischen Carbo-diimids gegen hydrolytische Alterung stabilisiert.

b) Erfindungsgemäßes Verfahren:

300 g des segmentierten Copolyesterdiols werden mit 3,3 g Naphthyl-1,5-diisocyanat versetzt und 1 Minute lang bei 160 bis 170°C homogenisiert. Man gießt das Reaktionsgemisch in eine Form und heizt noch 3 Stunden bei 160°C nach. Nach dem Abkühlen erhält man ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

100	[MPa]	7,9
300	"	9,4
Zugfestigkeit	"	17,9
Reißdehnung	[%]	720
Strukturfestig-		
keit	[N]	500
Shore Härte A		92
Elastizität	[%]	44

Verwendet man anstelle des Naphthylendiisocyanats 4 g 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, so erhält man ein Elastomeres mit den folgenden Eigenschaften:

100	(MPa)	8,2
300	"	9,7
Zugfestigkeit	"	15,3
Reißdehnung (%)		700
Strukturfestig-		
keit (N)		510
Shore-Härte A		92
Elastizität (%)		44

Beispiel 3

a) Herstellung eines segmentierten Copolyesterätherpolyols:

Zunächst wird in einem ersten Schritt aus einem linearen Polypropylen glykol (Molekulargewicht 2000) und Polybutylenadipat (Molekulargewicht 2250) im Molverhältnis 1:1 durch Verätherung (6 h bei 220°C in Gegenwart von 0,1 ml Chlorsulfonsäure auf 1300 g Polyole als Verätherungskatalysator) ein hochmolekularer Polyätherpolyester mit einer OH-Zahl von 9,5 hergestellt.

541 g dieses Polyätherpolyesters, 630 g (7 Mol) 1,4-Butandiol, 679 g (3,5 Mol) Terephthalsäuredimethylester und 0,3 ml Tetrabutyl titanat werden in Gegenwart von 11,6 g eines handelsüblichen Oxidationsstabilisators nach der im Beispiel 2 a beschriebenen allgemeinen Arbeitsweise kondensiert. Insgesamt werden dabei 254 g Butandiol abgespalten. Man erhält 1400 g eines harten, spröden, segmentierten Copolyesterpolyätherpolyols, dessen mittleres Molekulargewicht 9300 beträgt (OH-Zahl = 12) und dessen Erweichungs-

punkt bei 172°C liegt. Er enthält 67 % an Polybutylen-terephthalat-Segmenten.

b) Erfindungsgemäßes Verfahren:

170 g des segmentierten Copolyesterätherpolyols werden unter Stickstoff bei 180°C aufgeschmolzen und mit 3,8 g 1,5-Naphthylendiisocyanat versetzt. Man gießt in eine auf 180°C vorgeheizte Klappform und heizt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Man erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

σ 100	(MPa)	10,0
ϵ 300	"	12,2
Zugfestigkeit	"	17,2
Reißdehnung (%)		580
Strukturfestig-		
keit (N)		470
Shore-Härte A		95
Elastizität (%)		44

Beispiel 4

a) Herstellung eines segmentierten Copolyesterpolyätherpolyols:

Ein Gemisch aus 582 g (3 Mol) Dimethylterephthalat, 540 g (6 Mol) 1,4-Butandiol und 945 g eines Polytetrahydrofuran-diols vom mittleren Molekulargewicht 1000 wird mit 0,3 ml Tetrabutyltitanat in einer Rührapparatur mit Innen-

thermometer erhitzt. Ab 150°C setzt die Methanolabspaltung ein, welche bei 180°C nach 8 Stunden beendet ist. Insgesamt werden 176 g Methanol isoliert. Danach wird 6 Stunden bei 150 bis 180°C/15 Torr unter Abspaltung von 249 g Butandiol weiter kondensiert. Anschließend werden im Verlauf von 2 weiteren Stunden bei 200°C/15 Torr und anschließend 200°C/0,2 Torr noch insgesamt 79 g 1,4-Butandiol abdestilliert. Die OH-Zahl des Produkts beträgt danach 28. Nach weiteren 1,5 Stunden bei 210 bis 220°C/0,25 Torr werden nochmals 15 g Butandiol abgespalten, worauf die OH-Zahl des segmentierten Copolyesterpolyätherdiols 18,3 (Erweichungspunkt 164°C) beträgt.

b) Erfindungsgemäßes Verfahren:

301 g des entgasten, segmentierten Copolyesterpolyäthers werden mit 10,5 g 1,5-Naphthylendiisocyanat bei 200°C kurz verrührt und in eine vorgeheizte Form gegossen. Man heizt noch 3 Stunden bei 200°C nach und kühlt darauf ab. Es entsteht ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

ω 100	(MPa)	5,6
ω 300	"	7,6
Zugfestigkeit	"	21,1
Reißdehnung (%)		820
Strukturfestigkeit (N)		340
Shore-Härte A		88
Elastizität (%)		62

41.

Ein Elastomeres mit ähnlichen Eigenschaften wird erhalten, wenn man den Reaktionsansatz mit 0,15 g Sn-II-octoat als Katalysator umsetzt und nicht nachheizt.

Beispiel 5

119,8 g des Copolyesterpolyäthers gemäß Beispiel 4a, 80,1 g eines linearen Polypropylenglykols (Molekulargewicht 1000) und 24,2 g 4-Chlor-3,5-diamino-benzoesäure-isobutylester werden bei 150°C innig verrührt und im Wasserstrahlvakuum entgast. Man setzt dann dem Gemisch innerhalb weniger Sekunden 36,5 g 2,4-Toluylendiisocyanat zu und gießt die Reaktionsmischung in eine Form. Danach wird noch 24 Stunden lang bei 110°C ausgeheizt. Man erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

100	(MPa)	8,4
300	"	11,2
Zugfestigkeit	"	15,2
Bruchdehnung (%)		330
Strukturfestigkeit (N)		360
Shore-Härte D		37
Elastizität (%)		35

42.

Beispiel 6

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 5 beschrieben, jedoch wird als Isocyanatkomponente ein Präpolymere aus 138,5 g eines Polyesters aus 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol und Adipinsäure (mittleres Molekulargewicht = 1700) und 36,5 g 2,4-Toluyldiisocyanat eingesetzt. Nach 4-stündigem Ausheizen bei 120°C erhält man ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

• 100	(MPa)	:	4,5
• 300	"	:	7,8
Zugfestigkeit	"	:	25,2
Bruchdehnung (%)		:	500
Strukturfestigkeit (N)		:	360
Shore-Härte A		:	84
Elastizität (%)		:	38

Beispiel 7

173,4 g des segmentierten Copolyesterätherpolyols aus Beispiel 3 b werden mit 12,5 g Polypropylenglykol der OH-Zahl 112 bei 180°C unter Stickstoff aufgeschmolzen, mit 7,9 g Naphthylen-1,5-diisocyanat vermischt und in eine Form gegossen. Man erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

. 43.

σ_{100}	(MPa)	8,9
σ_{300}	"	11,0
Zugfestigkeit	"	16,9
Bruchdehnung (%)		670
Strukturfestigkeit (N)		460
Shore-Härte A		94
Elastizität (4)		48

Beispiel 8

165,7 g eines analog zu Beispiel 4 a) hergestellten, segmentierten Copolyesterpolyäthers aus Polytetrahydrofuran und Polybutylenterephthalat (OH-Zahl = 17; Erweichungspunkt: 180°C; Polybutylenterephthalatanteil = 55 Gew.-%) werden bei 200°C unter Stickstoff gemeinsam mit 16,6 g Polypropylenglykol der OH-Zahl 112 aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur mit 10,5 g geschmolzenem 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan versetzt. Man läßt in einer Klappform abkühlen und entformt ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

σ_{100}	(MPa)	8,0 (Ring-Prüfkörper)
σ_{300}	"	10,3
Zugfestigkeit	"	21,6
Bruchdehnung (%)		760
Strukturfestigkeit (N)		410
Shore-Härte A		90
Elastizität (%)		65

. 44.

Beispiel 9

134,1 g eines analog zu Beispiel 4 a) hergestellten segmentierten Copolyesterpolyäthers aus Polytetrahydrofuran und Polybutylenterephthalat (OH-Zahl = 16,5; Erweichungspunkt: 202°C; Polybutylenterephthalatanteil ca. 70 Gew.-%) werden mit 53,6 g Polytetrahydrofuran (mittleres Molekulargewicht = 1000) bei 210°C unter Stickstoff aufgeschmolzen und nach kurzem Entgasen im Wasserstrahlvakuum mit 15,5 g Naphthyl-1,5-diisocyanat versetzt. Verfährt man weiter wie in Beispiel 8 beschrieben, so erhält man ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

σ_{100}	(MPa)	7,3
σ_{300}	"	9,2
Zugfestigkeit	"	20,0
Bruchdehnung (%)		700
Strukturfestigkeit (N)		410
Shore-Härte A		92
Elastizität (%)		57

Beispiel 10

172,8 g eines analog zu Beispiel 4 a) hergestellten segmentierten Copolyesterpolyäthers auf Basis von linearem Polypropylenglykol (mittleres Molekulargewicht = 1000) und Polybutylenterephthalat (OH-Zahl des Copolyätheresters = 16; Erweichungspunkt: 174°C; Polybutylenterephthalatgehalt = 55 Gew.-%) werden wie in Beispiel 9 beschrieben mit 6,3 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan umgesetzt. Man erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

45.

2706297

σ_{100}	(MPa)	5,3
σ_{300}	"	7,6
Zugfestigkeit	"	13,1
Bruchdehnung (%)		770
Strukturfestigkeit (N)		330
Shore-Härte A		88
Elastizität (%)		59

Beispiel 11

93,7 g des segmentierten Copolyesterpolyäthers aus Beispiel 4 und 70,5 g eines Äthergruppenhaltigen segmentierten Copolyesterdiols, welches analog zu Beispiel 4 a hergestellt wurde (OH-Zahl = 19; Erweichungspunkt: 159°C; Polybutylenterephthalatgehalt = 80 Gew.-%), werden wie in Beispiel 9 beschrieben mit 5,0 g Naphthylen-1,5-diisocyanat umgesetzt. Man erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

σ_{100}	(MPa)	9,2
σ_{300}	"	11,6
Zugfestigkeit	"	24,8
Bruchdehnung (%)		725
Strukturfestigkeit (N)		510
Shore-Härte A/D		94/46
Elastizität (%)		57

Beispiel 12

149 g eines aus linearem Polypropylenglykol (Molekulargewicht = 1000) analog zu Beispiel 4 a hergestellten

segmentierten Copolyesteräthers (Erweichungspunkt: 72°C ; OH-Zahl = 30; Polybutylenterephthalatgehalt = 40 Gew.-%) werden mit 29,8 g reinem Polybutylenterephthalat der OH-Zahl 60 (Schmelzpunkt: 216°C) unter Stickstoff aufgeschmolzen und mit 14 g 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan umgesetzt. Man erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

σ_{100}	(MPa)	4,4
σ_{300}	"	7,0
Zugfestigkeit	"	10,2
Bruchdehnung (%)		600
Strukturfestigkeit (N)		300
Shore-Härte A		84
Elastizität (%)		49

Beispiel 13

80 g Polybutylenterephthalatdiol der OH-Zahl 89 (Schmelzpunkt: 206°C) werden bei 200°C unter Stickstoff mit 80 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Butandiol (Molgewicht 2250) aufgeschmolzen und die Schmelze im Wasserstrahlvakuum entgast. Nach Zugabe von 25 g 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan wird in eine Form gegossen. Man läßt in der Form erkalten und erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

σ_{100}	(MPa)	6,8
σ_{300}	"	7,8
Zugfestigkeit	"	9,3
Bruchdehnung (%)		300

2706297

. 47.

Strukturfestigkeit (N)	320
Shore-Härte A/D	93/37
Elastizität (%)	33

Beispiel 14

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 12 beschrieben, jedoch mit 1 Mol eines analog zu Beispiel 4 a) hergestellten segmentierten Copolyesteräthers mit einer OH-Zahl von 19, einem Erweichungspunkt von 97°C und einem Polybutylenterephthalatanteil von 40 Gew.-% (80 Mol-% Tere-, 20 Mol-% Isophthalsäure), 1 Mol Polybutylenterephthalatdiol der OH-Zahl 60 (Schmelzpunkt: 216°C) und 2 Mol 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan gearbeitet. Man erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

σ_{100}	(MPa)	5,6
σ_{360}	"	8,2
Zugfestigkeit	"	12,6
Bruchdehnung (%)		620
Strukturfestigkeit (N)		392
Shore-Härte A		89
Elastizität (%)		64

Beispiel 15

Zunächst wird der gemäß Beispiel 3 a hergestellte Copolyesterpolyäther nach der allgemeinen Arbeitsweise von DOS 2 019 432 (US-Patent 3 808 250) mit einer stöchiometrischen Menge an Isatosäureanhydrid umgesetzt.

150 g dieses segmentierten Copolyesterpolyäthers mit Anthranilsäureester-Endgruppen (Erweichungspunkt: 178°C) werden unter Stickstoff aufgeschmolzen und mit 4,6 g geschmolzenem Naphthyl-1,5-diisocyanat versetzt. Man gibt das Gemisch in eine auf 150°C vorgeheizte Form und entformt nach 2 Stunden Ausheizen und anschließendem Abkühlen. Man erhält ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

	(MPa)	
~100	"	10,0
~300	"	12,1
Zugfestigkeit	"	17,2
Bruchdehnung (%)		600
Strukturfestig-		
keit (N)		470
Shore-Härte A		96
Elastizität (%)		46

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.